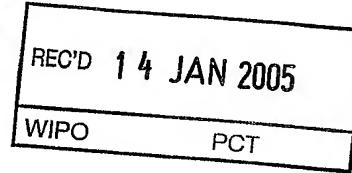


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



17 DEC 2004



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 60 060.4
Anmeldetag: 19. Dezember 2003
Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH,
50389 Wesseling/DE
Bezeichnung: Verfahren zur meso-selektiven Synthese von
ansa-Metallocen
IPC: C 07 F, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Agurks

Verfahren zur meso-selektiven Synthese von ansa-Metallocen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur meso-selektiven Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen der Formel (I), die nachfolgende Umsetzung dieser Komplexe zu ansa-Metallocenen der Formel (IV), die Verwendung von Übergangsmetallverbindungen der Formel (III) zur Herstellung von Metallocenen sowie Übergangsmetallverbindungen der Formel (III), ansa-Metallocenkomplexe der Formel (I) und die Verwendung derselben als Bestandteil von Katalysatorsystemen zur Polymerisation von Olefinen.

10

Die Forschung und Entwicklung zum Einsatz von Organoübergangsmetallverbindungen, insbesondere von Metallocenen als Katalysatorkomponenten für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen mit dem Ziel der Herstellung von maßgeschneiderten Polyolefinen wurde in den vergangenen 15 Jahren intensiv an Hochschulen und in der Industrie betrieben.

Inzwischen stellen neben den mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellten Polyolefinen auf der Basis von Ethylen insbesondere die mittels Metallocenkatalysatorsystemen hergestellten Polyolefine auf der Basis von Propylen ein dynamisch wachsendes Marktsegment dar.

20

Für die Herstellung von isotaktischen Polypropylenen werden in der Regel ansa-Metallocene in ihrer racemischen Form eingesetzt. Bei der Synthese der racemischen ansa-Metallocene fallen diese in der Regel zusammen mit den unerwünschten meso-Metallocenen an, die üblicherweise abgetrennt werden, ohne die meso-Metallocene isolieren zu können. Von den ansa-Metallocenen

25

in der Mesoform ist im Allgemeinen bekannt, dass sie als Katalysatorbestandteil für die Herstellung ataktischer Polypropylene verantwortlich sind.

In EP 0 643 078 wird die Verwendung eines bestimmten ansa-Metallocenes in der Mesoform zur Herstellung sehr hochmolekularer Homo- und Copolymerivate des Ethylen beschrieben.

30

Während im Falle der racemischen Metallocene verschiedene racemoselektive Syntheseverfahren entwickelt wurden, bestand bisher noch kein dringender Bedarf entsprechende meso-selektive Synthesen zu entwickeln.

35

In Organometallics 1997, 16, 5046-49 wird die Synthese eines meso-Metallocens oder des entsprechenden rac-Metallocens beschrieben, wobei ausgehend von einem isolierten Diastereomer eines bisstannylierten Biscyclopentadienylligandsystems genau eine der beiden möglichen Metallocenformen gebildet wurde. Das diastereomerenreine bisstannylierte Biscyclopentadienylligandsystem wurde jedoch vorher durch Trennung des entsprechenden Diastereomerengemisches gewonnen.

40

In der Literatur sind auch Fälle beschrieben worden, in denen die Rac/Meso-Verhältnisse der Metallocenisomere bei den Synthesen ausgehend von Zirkoniumtetrachlorid und verschiedenen bislithiierten Biscyclopentadienylligandsystemen jeweils vom verwendeten Lösungsmittel abhängig waren, wobei jedoch keine einheitlichen Regeln abgeleitet werden konnten.

5

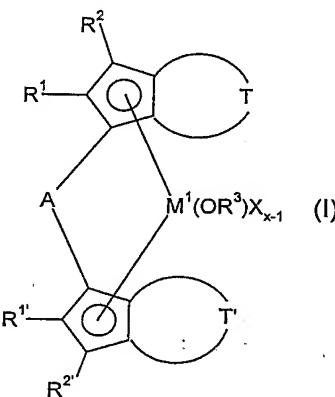
Die bekannten Methoden zur Herstellung bestimmter ansa-Metallocene in der Mesoform lassen sowohl im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit als auch im Hinblick auf die Anwendungsbreite zu wünschen übrig.

10 Um das Potential der ansa-Metallocene in der Mesoform besser beurteilen zu können, besteht Bedarf, auf möglichst einfache Weise verschiedene meso-Metallocene zugänglich zu machen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein einfaches, wirtschaftliches und möglichst breit anwendbares Verfahren zur Herstellung von ansa-Metallocenen in der Mesoform zu finden, das sowohl aus wirtschaftlicher Sicht als auch im Hinblick auf die Anwendungsbreite Vorteile bietet.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur meso-selektiven Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen der Formel (I),

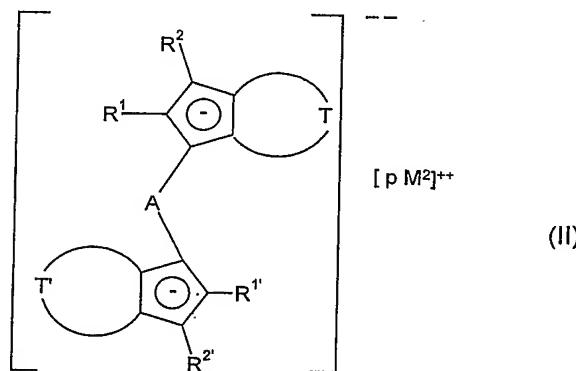
20



25

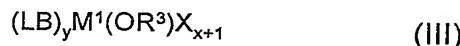
gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Ligandausgangsverbindung der Formel (II)

35



40

mit einer Übergangsmetallverbindung der Formel (III)



5

umgesetzt wird,

worin

10 $R^1, R^{1'}$ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

$R^2, R^{2'}$ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

15

R^3 für einen sperrigen organischen Rest mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen steht, der über ein nichtaromatisches Kohlenstoff- oder Siliziumatom mit dem Sauerstoffatom verknüpft ist, und der mit Halogenatomen oder weiteren organischen Resten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, und der weiterhin Heteroatome ausgewählt aus der

20 Gruppe bestehend aus Si, N, P, O und S enthalten kann,

T, T' gleich oder verschieden sind und eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellen, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring mindestens ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei T und T' innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se oder Te enthalten können,

30

A eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist,

M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

35

X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, der sich durch ein Cyclopentadienylanion substituieren lässt,

X eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist,

40

M^2 für ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein Magnesiummonohalogenidfragment steht,

p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente ist,

LB ein neutraler lewisbasischer Ligand ist,

5

und

y eine natürliche Zahl von 0 bis 6 ist.

10 Die Reste R¹ und R^{1'} sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₂-C₄₀-Alkenyl, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C₂-C₄₀-heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom

15 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R⁶ substituiert sein kann, wobei R⁶ ein organischer Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, wie beispielsweise C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₅-, vorzugsweise C₆-C₁₀-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 18, vorzugsweise 6 bis

20 10 C-Atomen im Arylrest, und mehrere Reste R⁶ gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt sind R¹ und R^{1'} gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C₁-C₁₀-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl oder n-Octyl, bevorzugt Methyl, Ethyl oder Isopropyl, insbesondere Methyl.

25

Die Reste R² und R^{2'} sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise C₁-C₄₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₂-C₄₀-Alkenyl, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, Arylalkyl, Arylalkenyl oder Alkylaryl mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, oder ein C₂-C₄₀-heteroaromatischer Rest mit mindestens einem Heteroatom

30 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen O, N, S, P und Se, insbesondere O, N und S, wobei der heteroaromatische Rest mit weiteren Resten R⁶, wie oben definiert, substituiert sein kann, und mehrere Reste R⁶ gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt sind R² und R^{2'} gleich Wasserstoff.

35

Der Rest R³ steht für einen sperrigen organischen Rest mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 40 Kohlenstoffatome, der über ein nichtaromatisches Kohlenstoff- oder Siliziumatom, bevorzugt ein Kohlenstoffatom, mit dem Sauerstoffatom verknüpft ist, und der mit Halogenatomen oder weiteren organischen Resten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert sein

40 kann, und der weiterhin Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, N, P, O und S, bevorzugt N, O und S, enthalten kann. Ein nichtaromatisches Kohlenstoff- oder Siliziumatom

ist ein solches Atom, das nicht innerhalb eines aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems liegt, das heißt, dass das Sauerstoffatom der OR^3 -Gruppe nicht unmittelbar mit einem aromatischen oder heteroaromatischen Rest verknüpft ist.

Beispiel für solche sperrigen Alkylreste sind Isopropyl, Cyclohexyl, tert.-Butyl,

5 1-Adamantyl, 2-Adamantyl, Triphenylmethyl, Diphenylmethyl, (1R)-endo-(+)-1,3,3-Trimethyl-2-norbornyl, Trimethylsilyl, Triphenylsilyl und Dimethyl-tert.-butyl-silyl.

Bevorzugt ist R^3 ein in α -Position verzweigter Alkylrest mit 4 bis 40, bevorzugt 7 bis 40 Kohlenstoffatomen, der mit Halogenatomen wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor oder Chlor, oder organischen Resten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen substituiert sein

10 kann, wobei ein in α -Position verzweigter Alkylrest ein solcher ist, dessen verknüpfendes α -Atom mindestens zwei von Wasserstoff verschiedene direkt gebundene Atome und höchstens ein direkt gebundenes Wasserstoffatom trägt.

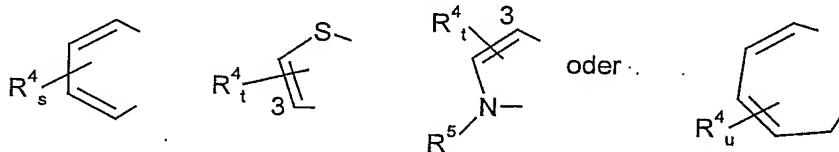
Besonders bevorzugt ist R^3 ein bi- oder polycyclischer Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen, der mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkylresten substituiert sein kann.

15

T und T' sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und stellen jeweils eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen dar, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring mindestens ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12, insbesondere 5 bis 7 Atomen aufweist, 20 wobei T und T' innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se oder Te, bevorzugt Si, N, O oder S, insbesondere S oder N enthalten können.

Beispiele für bevorzugte zweibindige organische Gruppen T oder T' sind

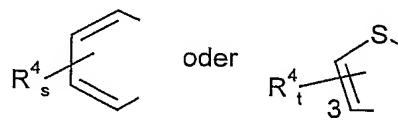
25



30

bevorzugt

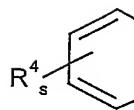
35



40

insbesondere

5



worin

10 R^4 gleich oder verschieden sind und einen organischen Rest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise cyclische, verzweigte oder unverzweigte C_1-C_{20} , vorzugsweise C_1-C_8 -Alkylreste, C_2-C_{20} , vorzugsweise C_2-C_8 -Alkenylreste, C_6-C_{22} , vorzugsweise C_6-C_{10} -Arylreste, Alkylaryl- oder Arylalkylreste mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen im Arylrest, wobei die Reste auch halogeniert sein können, bedeuten oder die Reste R^4 stehen für substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte, insbesondere aromatische heterocyclische Reste mit 2 bis 40, insbesondere 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Heteroatom, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus O, N, S und P, insbesondere O, N und S enthalten, oder jeweils zwei benachbarte Reste R^4 bilden zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein mono- oder polycyclisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, das auch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Elementen Si, Ge, N, P, O, S, Se und Te, insbesondere N oder S enthalten kann,

15

 R^5 gleich Wasserstoff ist oder wie R^4 definiert ist,

25

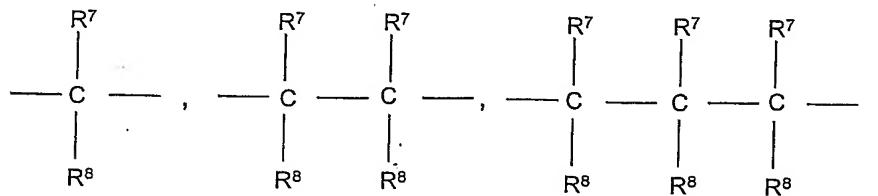
s eine natürliche Zahl von 0 bis 4, insbesondere 0 bis 3 ist,

t eine natürliche Zahl von 0 bis 2, insbesondere 1 oder 2 ist, und

30 u eine natürliche Zahl von 0 bis 6, insbesondere 1 ist.

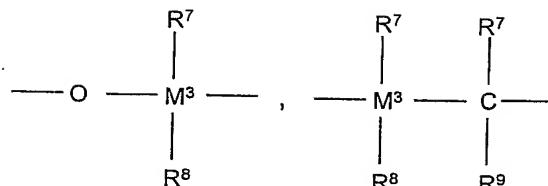
A ist eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe. Beispiele für A sind:

35



40

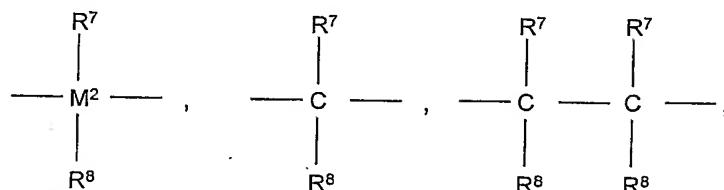
5



$-\text{B}(\text{R}^7)$ -, $-\text{B}(\text{NR}^7\text{R}^8)$ -, $-\text{Al}(\text{R}^7)$ -, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})$ -, $-\text{S}(\text{O})_2$ -, $-\text{N}(\text{R}^7)$ -,
 $-\text{C}(\text{O})$ -, $-\text{P}(\text{R}^7)$ - oder $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^7)$ -,

10 insbesondere

15



wobei

M³ Silicium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silicium oder Germanium, besonders bevorzugt

20 Silicium ist, und

R⁷, R⁸ und R⁹ sind gleich oder verschieden und bedeuten jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C₁–C₁₀–, bevorzugt C₁–C₃–Alkylgruppe, eine C₁–C₁₀–

25 Fluoralkylgruppe, eine C₆–C₁₀–Fluorarylgruppe, eine C₆–C₁₀–Arylgruppe, eine C₁–C₁₀–, bevorzugt C₁–C₃– Alkoxygruppe, eine C₇–C₁₅–Alkylaryloxygruppe, eine C₂–C₁₀–, bevorzugt C₂–C₄– Alkenylgruppe, eine C₇–C₄₀–Arylalkylgruppe, eine C₈–C₄₀–Arylalkenylgruppe oder eine C₇–C₄₀– Alkylarylgruppe oder zwei benachbarte Reste bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C–Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring.

30 Bevorzugte Ausführungsformen für A sind die Brücken:

Dimethylsilandiyl, Methylphenylsilandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethylen, 1–Methylethylen, 1,1-Dimethylethylen, 1,2-Dimethylethylen, 1,1,2,2-Tetramethylethylen, Dimethylmethylen, Phenylmethylmethylen oder Diphenylmethylen, insbesondere Dimethylsilandiyl, Diphenylsilandiyl und Ethylen.

35

Besonders bevorzugt bedeutet A eine substituierte Silylengruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Ethylengruppe, bevorzugt eine substituierte Silylengruppe wie beispielsweise Dimethylsilandiyl, Methylphenylsilandiyl, Methyl-tert.-butyl-silandiyl oder Diphenylsilandiyl, insbesondere Dimethylsilandiyl.

40

M^1 ist ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, bevorzugt Titan, Zirkonium oder Hafnium, besonders bevorzugt Zirkonium oder Hafnium, und außerordentlich bevorzugt Zirkonium.

5

Der Rest X ist gleich oder verschieden und ist ein organischer oder anorganischer Rest, der sich durch ein Cyclopentadienylanion substituieren lässt. Beispiele für X sind Halogen, wie beispielsweise Chlor, Brom, Iod, insbesondere Chlor, Organosulfonatgruppen, wie beispielsweise Trifluormethansulfonat (Triflat) oder Mesylat. Bevorzugt steht X für Halogen, insbesondere Chlor.

10

x ist eine natürliche Zahl von 1 bis 4, wobei x üblicherweise der Oxidationszahl von M^1 minus 2 entspricht. Für Elemente der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist x bevorzugt gleich 2.

15

M^2 steht für ein Alkalimetall, wie beispielsweise Li, Na oder K, ein Erdalkalimetall, wie beispielsweise Mg oder Ca, insbesondere Mg, oder ein Magnesiummonohalogenidfragment, wie beispielsweise MgCl, Mg Br oder MgI. Bevorzugt steht M^2 für Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI oder Mg, besonders bevorzugt für Li, K oder Mg, insbesondere Li.

20

p ist gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente.

LB ist ein neutraler lewisbasischer Ligand, bevorzugt ein linearer, cyclischer oder verzweigter Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- oder Phosphor-haltiger, insbesondere Sauerstoff- oder Stickstoff-haltiger Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise Ether, Polyether, Thioether, Amine, Polyamine oder Phosphine. Bevorzugt ist LB ein cyclischer oder acyclischer Ether oder Diether wie beispielsweise Diethylether, Dibutylether, tert.-Butyl-methylether, Anisol, Dimethoxyethan (DME), Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan. Besonders bevorzugt sind THF oder DME.

25

y ist eine natürliche Zahl von 0 bis 6. Für Elemente der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente ist y bevorzugt gleich 1 oder 2.

Weiterhin sind die Substituenten gemäß der vorliegenden Erfindung, soweit nicht weiter eingeschränkt, wie folgt definiert:

30

Der Begriff "organischer Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise C_1-C_{40} -Alkylreste, C_1-C_{10} -Fluoralkylreste, C_1-C_{12} -Alkoxyreste, gesättigte C_3-C_{20} -heterocyclische Reste, C_6-C_{40} -Arylreste, C_2-C_{40} -heteroaromatische Reste, C_6-C_{10} -Fluorarylreste, C_6-C_{10} -Aryloxyreste, C_3-C_{18} -Trialkylsilylreste, C_2-C_{20} -Alkenylreste, C_2-C_{20} -Alkinylreste, C_7-C_{40} -Arylalkylreste oder C_8-C_{40} -Arylalkenylreste. Ein organischer Rest leitet sich jeweils von einer organischen Verbindung ab. So leiten sich von der organischen Verbindung

40

Methanol prinzipiell drei verschiedene organische Reste mit einem Kohlenstoffatom ab, nämlich Methyl ($\text{H}_3\text{C}-$), Methoxy ($\text{H}_3\text{C}-\text{O}-$) und Hydroxymethyl ($\text{HOC}(\text{H}_2)-$).

Der Begriff "Alkyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach

5 verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auch cyclisch sein können. Bevorzugt ist ein C_1-C_{18} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Isopropyl, Isobutyl, Isopentyl, Isohexyl, sec-Butyl oder tert-Butyl.

Der Begriff "Alkenyl", wie vorliegend verwendet, beinhaltet lineare oder ein- bzw. ggf. auch mehrfach verzweigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer, ggf. auch mehreren C-C-Doppelbindungen, die kumuliert oder alterniert sein können.

Der Begriff „gesättigter heterocyclischer Rest“, wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise mono- oder polycyclische, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste, in

15 denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome, CH-Gruppen und / oder CH_2 -Gruppen durch Heteroatome vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S, N und P ersetzt sind. Bevorzugte Beispiele für substituierte oder unsubstituierte gesättigte heterocyclische Reste sind Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Piperidyl, Piperazinyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Tetrahydrothiophenyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und tert-Butylresten substituierte Derivate davon.

Der Begriff "Aryl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise aromatische und gegebenenfalls auch kondensierte poliaromatische Kohlenwasserstoffsubstituenten, die gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C_1-C_{18} -Alkyl, C_1-C_{18} -Alkoxy, C_2-C_{10} -Alkenyl oder Halogen, insbesondere Fluor, ein- oder mehrfach substituiert sein können. Bevorzugte Beispiele für substituierte

25 und unsubstituierte Arylreste sind insbesondere Phenyl, Pentafluorphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-n-Propylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 1-Naphthyl, 9-Anthryl, 9-Phenanthryl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,5-Di-tert-butylphenyl oder 4-Trifluormethylphenyl.

30 Der Begriff "heteroaromatischer Rest", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffreste, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Stickstoff-, Phosphor-, Sauerstoff- oder Schwefelatome oder Kombinationen davon ersetzt sind. Diese können wie die Arylreste gegebenenfalls mit linearem oder verzweigtem C_1-C_{18} -Alkyl, C_2-C_{10} -Alkenyl oder Halogen, insbesondere Fluor, ein- oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Beispiele sind Furyl, Thienyl, Pyrrolyl, Pyridyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl und dergleichen, sowie mit Methyl-, Ethyl, Propyl-, Isopropyl- und tert-Butylresten substituierte Derivate davon.

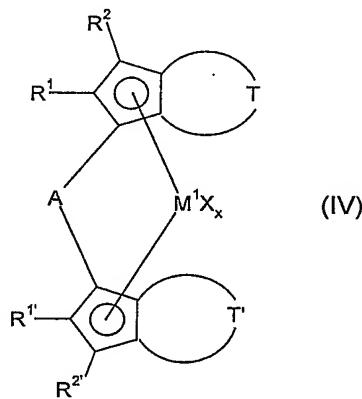
40 Der Begriff "Arylalkyl", wie vorliegend verwendet, bezeichnet beispielsweise arylhaltige Substituenten, deren Arylrest über eine Alkylkette mit dem entsprechenden Rest des Moleküls verknüpft

ist. Bevorzugte Beispiele sind Benzyl, substituiertes Benzyl, Phenethyl, substituiertes Phenethyl und dergleichen.

5 Mit Fluoralkyl und Fluoraryl ist gemeint, dass mindestens ein, bevorzugt mehrere und maximal alle Wasserstoffatome des entsprechenden Substituenten durch Fluoratome ausgetauscht sind. Beispiele erfindungsgemäß bevorzugter fluorhaltiger Substituenten sind Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Perfluor-tert-Butylphenyl und dergleichen.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einem nachfolgenden Reaktionschritt der Metallocenkomplex der Formel (I) durch Reaktion mit geeigneten Abspaltungsreagenzien zu einem ansa-Metallocenkomplex der Formel (IV)

15



20

umgesetzt wird, worin die Variablen und Indices die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung eines Metallocenkomplexes der Formel (I) als Zwischenverbindung zur Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen der Formel (IV).

30 Abspaltungsreagenzien sind prinzipiell bekannt. Beispiele für bevorzugte Abspaltungsreagenzien sind Halogenwasserstoffe, wie beispielsweise HCl, sowie aliphatische oder aromatische Carbonsäurehalogenide, wie beispielsweise Acetylchlorid, Acetylchlorid, Phenylacetylchlorid, tert.-Butylacetylchlorid, sowie Organoaluminiumhalogenide, wie beispielsweise Ethylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumdichlorid oder Dimethylaluminiumchlorid, oder halogenhaltige Hauptgruppenverbindungen wie SiCl_4 , SOCl_2 , PCl_5 oder AlCl_3 .

Besonders bevorzugte Abspaltungsreagenzien sind HCl, Acetylchlorid, Ethylaluminiumdichlorid und Methylaluminiumdichlorid.

Üblicherweise wird die Abspaltungsreaktion in einem Temperaturbereich von 0°C bis 110°C durchgeführt. Zur Vervollständigung der Reaktion werden normalerweise mindestens stöchiometrische Mengen des Abspaltungsreagenzes eingesetzt, wobei überschüssiges Abspaltungsreagenz

40

genz in der Regel nicht störend ist, solange seine Abtrennung vom Zielpunkt in der Aufarbeitung problemlos ist.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur meso-selektiven Herstellung von ansa-

5 Metallocenkomplexen der Formel (I), sowie optional umfassend die nachfolgende Umsetzung dieser Komplexe zu ansa-Metallocenen der Formel (IV),

worin

10 $R^1, R^{1'}$ gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, insbesondere Methyl bedeuten,

$R^2, R^{2'}$ gleich Wasserstoff sind,

15 T, T' gleich oder verschieden sind und eine unsubstituierte oder eine mit 1 bis 4 Resten R^4 substituierte 1,3-Butadien-1,4-diyldiylgruppe bedeuten, worin R^4 gleich oder verschieden sein können und organische Reste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen sind,

20 A Ethylen, substituiertes Ethylen oder substituiertes Silylen, insbesondere substituiertes Silylen wie Dimethylsilyl, Methylphenylsilyl, Methyl-tert.-butyl-silyl oder Diphenylsilyl, insbesondere Dimethylsilyl bedeutet,

und die Variablen R^3, M^1, X, M^2 und LB sowie die Indices x, p und y wie in Formel I definiert sind

25 Ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur meso-selektiven Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen der Formel (I) oder der Formel (IV), wie vorangehend beschrieben,

worin

30 R^3 ein in α -Position verzweigter Alkylrest mit 4 bis 40, bevorzugt 7 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, der mit Halogenatomen wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor oder Chlor, oder mit organischen Resten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, insbesondere ist R^3 ein bi- oder polycyclischer Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen, der mit einem oder mehreren C_1-C_4 -Alkylresten substituiert sein kann,

35 M^1 Ti, Zr oder Hf, bevorzugt Zr oder Hf, insbesondere Zr ist,

X gleich Halogen, insbesondere Chlor ist,

40 x gleich 2 ist,

LB ein cyclischer oder acyclischer Ether oder Diether, insbesondere THF oder DME ist,

und

5 y gleich 1 oder 2 ist.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können die salzartigen Ligandausgangsverbindungen der Formeln (II) entweder in isolierter Form eingesetzt werden oder in situ unmittelbar vor der Umsetzung mit der Übergangsmetallverbindung der Formel (III) hergestellt werden.

10

Zur Synthese der salzartigen Ligandausgangsverbindungen der Formel (II) wird üblicherweise die entsprechende neutrale verbrückte Biscyclopentadienylverbindung mit einer starken Base zweifach deprotoniert. Als starke Basen können beispielsweise Organometallverbindungen oder Metallhydride, bevorzugt Verbindungen die ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall enthalten, eingesetzt werden. Bevorzugte Basen sind Lithium- oder Magnesium-organische Verbindungen wie Methylolithium, n-Butyllithium, sec.-Butyllithium n-Butyl-n-octyl-magnesium oder Dibutylmagnesium.

15

Die zu deprotonierende neutrale verbrückte Biscyclopentadienylverbindung kann wiederum in isolierter Form oder auch ohne Isolierung, direkt hervorgegangen aus der Verbrückungsreaktion zweier Cyclopentadienylanionen mit einem entsprechenden Verbrückungsreagenz, beispielsweise einem Diorganodichlorsilan wie Dimethyldichlorsilan, eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der neutralen Biscyclopentadienylverbindungen besteht in einem schrittweisen Aufbau. Dabei wird beispielsweise zunächst ein Cyclopentadienylanion mit einem entsprechenden Verbrückungsreagenz, wie beispielsweise einem Diorganodichlorsilan wie Dimethyl-dichlorsilan, zu einer Monochlor-monocyclopentadien-diorganosilanverbindung umgesetzt und anschließend wird in dieser das Chlor durch einen weiteren Cyclopentadienylrest, der vom ersten verschieden sein kann, substituiert um die gewünschte neutrale verbrückte Biscyclopentadienylverbindung zu erhalten.

20

Die Synthese der Cyclopentadienylanionen kann prinzipiell unter den gleichen Bedingungen wie die Deprotonierung der neutralen verbrückten Biscyclopentadienylverbindung durchgeführt werden.

25

Die zweifache Deprotonierung der neutralen verbrückten Biscyclopentadienylverbindung zu der Ligandausgangsverbindung der Formel (II) wird für gewöhnlich im Temperaturbereich von -78°C bis 110°C , bevorzugt zwischen 0°C und 80°C und besonders bevorzugt zwischen 20°C und 70°C durchgeführt.

30

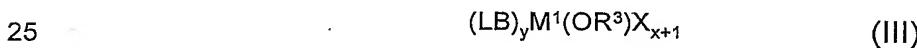
Geeignete inerte Lösungsmittel, in denen die Deprotonierung der Cyclopentadienyldeivate mit starken Basen durchgeführt werden kann, sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe

wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Ethylbenzol, Cumol, Dekalin, Tetralin, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan oder Ether wie Diethylether, Di-n-Butylether, tert.-Butyl-methylether (MTBE), Tetrahydrofuran (THF), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Anisol, Triglyme, Dioxan sowie beliebige Gemische aus jenen Stoffen. Bevorzugt werden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische in denen ebenfalls direkt das anschließende erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Metallocenkomplexe der Formel (I) durchgeführt werden kann.

Die Synthese der Übergangsmetallverbindungen der Formel (III) ist prinzipiell literaturbekannt. Eine Möglichkeit zur Darstellung stellt beispielsweise die Umsetzung einer Übergangsmetallverbindung M^1X_{x+2} oder $(LB)_yM^1X_{x+2}$ mit einem Metallalkoholat $M^2(OR^3)$ in einem inerten Lösungsmittel dar, wobei M^2 wie M^1 und die übrigen Variablen wie in Formel (I) definiert sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Umsetzung der Ligaudausgangsverbindung der Formel (II) mit der Übergangsmetallverbindung der Formel (III) in einem inerten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch in einem Temperaturbereich von $-78^\circ C$ bis $150^\circ C$, insbesondere $0^\circ C$ bis $110^\circ C$ durchgeführt werden kann. Die inerten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische, die eingesetzt werden können, sind vorzugsweise die gleichen, in denen bereits die Synthese der Ligaudausgangsverbindung der Formel (II) durchgeführt wurde. Üblicherweise betragen die Reaktionszeiten mindestens 10 Minuten, in der Regel 1 bis 8 Stunden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer Übergangsmetallverbindung der Formel (III)



zur Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen, insbesondere zur meso-selektiven Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen der Formel (I) oder zur Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen der Formel (IV) gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, worin die Variablen und Indices wie vorangehend beschrieben sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Übergangsmetallverbindungen der Formel (III)



worin die Variablen und Indices wie voranstehend beschrieben sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (III), in denen R^3 ein in α -Position verzweigter Alkylrest, mit 4 bis 40, insbesondere 7 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, der mit Halogenatomen oder organischen Resten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, insbesondere in

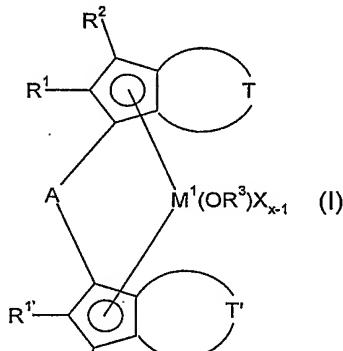
denen R^3 ein bi- oder polycyclischer Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkylresten substituiert sein kann, und in denen M^1 gleich Ti, Zr oder Hf, insbesondere Zr oder Hf ist, und in denen X gleich Halogen, insbesondere Chlor ist, x gleich 2 ist, LB ein cyclischer oder acyclischer Ether oder Diether ist, und y gleich 1 oder 2 ist.

5

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können neben den erwünschten meso-Verbindungen der Formel (I) auch die entsprechenden rac-Verbindungen entstehen, wobei sich die Begriffe meso und rac auf die räumliche Anordnung der beiden Cyclopentadienylringsysteme zueinander beziehen. Beispielsweise existiert in den Fällen, in denen die beiden Cyclopentadienylreste an der

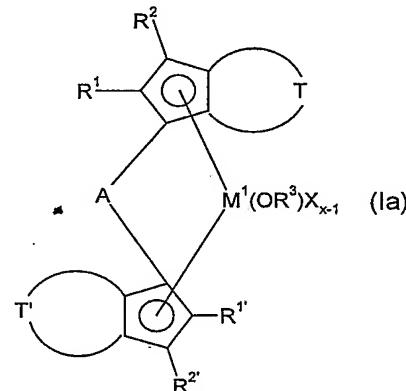
10 Brücke nicht identisch sind, keine meso-Form mit C_s -Symmetrie oder rac-Form mit C_2 -Symmetrie, sondern es gibt nur noch diastereomere Verbindungen mit C_1 -Symmetrie. Diese verschiedenen diastereomeren Metallocenverbindungen, die sich auf Grund der räumlichen Anordnung der unterschiedlichen Substituenten voneinander unterscheiden, verhalten sich als Katalysatorkomponente in der Polymerisation von Propylen allein auf Grund der räumlichen Anordnung der beiden Cyclopentadienylliganden zueinander wie das C_s -symmetrische- Meso-Isomer (ataktisches Polypropylen) bzw. wie das C_2 -symmetrische Rac-Isomer (isotaktisches Polypropylen) und können somit jeweils einer pseudo-rac Form oder einer pseudo-meso Form zugeordnet werden.

20



meso bzw. pseudo-meso

25



rac bzw. pseudo-rac

30

Im Folgenden werden meso- und pseudo-meso-Form bzw. rac- und pseudo-rac-Form nur noch als rac- und meso-Form unterschieden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass die Mesoselektivität = (meso-Anteil – rac-Anteil) / (rac-Anteil + meso-Anteil) größer als Null, bevorzugt größer als 0,5

35

ist.

Die Salze der Formeln M^2X oder M^2X_2 , wie zum Beispiel Lithiumchlorid oder Magnesiumchlorid, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von meso-ansa-Metallocenen der Formel (I) als weiteres Reaktionsprodukt anfallen, können durch bekannte Methoden vom Metallocen abgetrennt werden. Beispielsweise kann ein Salz wie Lithiumchlorid mit einem geeigneten Lösungsmittel ausgefällt werden, in dem jedoch das Metallocen löslich ist, so dass das feste

40

Lithiumchlorid durch einen Filtrationsschritt vom gelösten Metallocen abgetrennt wird. Mit einem solchen geeigneten Lösungsmittel kann das Metallocen auch durch Extraktion vom Salz abgetrennt werden. Bei anfallenden Filtrationsschritten können auch Filtrationshilfsmittel wie Kieselgur verwendet werden. Beispielsweise eignen sich für einen solchen Filtrations- bzw. Extraktions-

5 schritt organische Lösungsmittel, insbesondere organische aprotische, sauerstofffreie Lösungsmittel wie Toluol, Ethylbenzol, Xyole oder Methylenchlorid. Gegebenenfalls werden vor der oben beschriebenen Salzabtrennung die Lösungsmittelbestandteile, in denen das Salz zumindestens teilweise löslich ist, weitestgehend entfernt. Beispielsweise ist Lithiumchlorid in Tetrahydrofuran merklich löslich. Daher können alternativ die Salze der Formeln M^2X oder M^2X_2 auch mit Hilfe 10 eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches entfernt werden, in dem sie gut löslich sind, während der Metallocenkomplex darin schlecht löslich ist.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ansa-Metallocenkomplexe der Formel (I) finden zusammen mit geeigneten Cokatalysatoren und gegebenenfalls geeigneten Trägermaterialien Verwendung als Bestandteil eines Katalysatorsystems zur Polymerisation von Olefinen.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind ansa-Metallocenkomplexe der Formel (I), wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglich sind, sowie die Verwendung eines 20 ansa-Metallocenkomplexes der Formel (I) hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1, als Bestandteil eines Katalysatorsystems zur Polymerisation von Olefinen.

25 Bevorzugt sind ansa-Metallocenkomplexe der Formel (I) wie voranstehend beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 ein bi- oder polycyclischer Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der mit einem oder mehreren C_1 - C_4 -Alkylresten substituiert sein kann, M^1 gleich Ti, Zr oder Hf, insbesondere Zr oder Hf ist, X gleich Halogen, insbesondere Chlor ist und x gleich 2 ist.

30 Bevorzugt sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren direkt zugängliche Metallocenkomplexmischungen, die zu mehr als 50 mol% Metallocene der Formel (I) und weniger als 50 mol% Metallocene der Formel (Ia) bezogen auf die Gesamtmenge an Metallocenverbindungen enthalten. Insbesondere sind solche Mischungen bevorzugt, die zu mehr als 75 mol% Metallocene der Formel (I) und zu weniger als 25 mol% Metallocene der Formel (Ia) enthalten.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert:

35

40

Beispiele

Allgemeine Angaben:

5 Die Synthese und Handhabung der metallorganischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Glove-Box und Schlenk-Technik). Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert. NMR Spektren organischer und metallorganischer Verbindungen wurden mit einem Varian Unity-300 NMR Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen 10 werden relativ zu SiMe_4 angegeben.

1. Synthese von meso-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid über den Zwischenschritt der Isolierung von meso-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-1-adamantylat

15

1a Synthese von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Unter Schutzgas wurden 15,2 g Zirkoniumtetrachlorid in 80 g trockenem Toluol suspendiert. Zu der im Eisbad gekühlten Suspension wurden 12 g Tetrahydrofuran (THF) langsam zugegeben. Die farblose Suspension wurde anschließend noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

20

1b Synthese von Lithium-1-adamantylat

Zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 9,6 g 1-Adamantanol in 80 g Toluol und 12 g THF wurden 21,2 g einer Lösung von n-Butyllithium (20 Gewichts-% in Toluol) innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

25

1c Synthese von $(\text{THF})_2\text{Cl}_3\text{Zr}(1\text{-Adamantylat})$

Die in Beispiel 1b hergestellte Lösung von Lithium-1-adamantylat wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Minuten tropfenweise zu der in Beispiel 1a hergestellten Suspension des Zirkoniumtetrachlorid-THF-Komplexes gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

30

1d Synthese von $\text{Li}_2[\text{dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)}]$

Zu einer Lösung von 20 g Dimethyl-bis-(2-methylindenyl)-silan (63,30 mmol) in 132 g Toluol und 35 12 g THF wurden bei 0 bis 4°C innerhalb von 30 Minuten 42 g einer Lösung von n-Butyllithium (20 Gewichts-% in Toluol) zugegeben. Dabei bildete sich eine gelb-beige Suspension, die weitere 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde.

1e Synthese und Isolierung von meso-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-1-adamantylat (1e)

Die in Beispiel 1d hergestellte Suspension von $\text{Li}_2[\text{dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)}]$ wurde bei Raumtemperatur zu der in Beispiel 1c hergestellten Suspension von $(\text{THF})_2\text{Cl}_3\text{Zr}(1\text{-Adamantylat})$ gegeben, wobei sofort eine gelbe Suspension entstand. Die Suspension wurde

5 weiter 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Der Filterkuchen wurde dreimal mit jeweils 200 g Toluol extrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden unter verminderem Druck auf 12% der Ausgangsmasse aufkonzentriert und für 16 h bei -20°C stehen gelassen. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit 15 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 6,16 g (1e) als gelbes Pulver erhalten. Der nach der Toluolextraktion zurückgebliebene orange Filterkuchen wurde mit 200 g Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter verminderem Druck wurde wiederum ein gelbes Pulver erhalten, das mit 30 g Heptan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Es wurden weitere 11,36 g Komplex (1e) erhalten. Insgesamt wurde der Komplex (1e) in einer Ausbeute von 46,7% (17,52 g) in Form eines gelben Pulvers erhalten.

10

15 $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 7,72 (dd, $J = 8,7$ Hz und 1,0 Hz, 2H, aromatisch), 7,22-7,19 (m, 2H, aromatisch), 7,00-6,96 (m, 2H, aromatisch), 6,65-6,61 (m, 2H, aromatisch), 6,25 (s, 1H, Cp), 2,52 (s, 6H, 2 x $\text{CH}_3\text{-Cp}$), 2,15-2,12 (m, 3H, Adamantyl), 1,80-1,79 (m, 6H, Adamantyl), 1,50-1,48 (m, 6H, Adamantyl), 1,37 (s, 3H, CH_3Si), 1,20 (s, 3H, CH_3Si).

20

1 Synthese von meso-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid (1)

Zu einer Suspension von 10 g des in Beispiel 1e hergestellten Komplexes (1e) in 100 ml n-Heptan wurden 2 g Acetylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden bei 40°C gerührt. Die orange Suspension wurde über eine G3-Fritte filtriert, der Filterkuchen mit 30 g n-Heptan und 20 g Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 5,12 g der Verbindung (1) als orangefarbenes Pulver erhalten (64% Ausbeute bezogen auf (1e)).

25

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 7,67 (dd, $J = 8,8\text{Hz}$ und 0,9Hz, 2H, aromatisch), 7,38-7,36 (m, 2H, aromatisch), 7,11-7,07 (m, 2H, aromatisch), 6,77-6,73 (m, 2H, aromatisch), 6,65 (s, 1H, Cp), 2,44 (s, 6H, 2 x $\text{CH}_3\text{-Cp}$), 1,43 (s, 3H, CH_3Si), 1,23 (s, 3H, CH_3Si).

30

2. Eintopfsynthese von meso-angereichertem Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid (1) ohne den Zwischenschritt der Isolierung von Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-1-adamantylat

35

Eine Suspension von $(\text{THF})_2\text{Cl}_3\text{Zr}(1\text{-Adamantylat})$, die in der gleichen Menge und auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1c hergestellt wurde, wurde zu einer Suspension von $\text{Li}_2[\text{dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)}]$, die wie in Beispiel 1d hergestellt wurde, gegeben und 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde über eine G4 Glasfilterfritte filtriert, und der Filterkuchen dreimal mit jeweils 200 g Toluol extrahiert. Das Filtrat wurde auf 50% des Ursprungsgewichtes eingeengt. Zu der Lösung wurden 4,98 g Acetylchlorid gegeben und das Re-

40

aktionsgemisch wurde für 3 Stunden bei 40°C gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf 10% der Ausgangsmasse aufkonzentriert. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Hilfe einer G3-Glasfilterfritte abfiltriert, mit 10 g Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 4 g der Verbindung (1) in Form eines orangen Pulvers isoliert (14% Ausbeute), wobei das rac/meso-

5 Verhältnis laut $^1\text{H-NMR}$ 1 : 4 betrug.

3. Eintopfsynthese von meso-angereichertem Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid (1) ohne den Zwischenschritt der Isolierung von meso-angereichertem
10 Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-endo-(-)-fenchylat

Das Experiment wurde in Analogie zu Beispiel 2 durchgeführt. $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ wurde in der gleichen Menge wie in Beispiel 1a hergestellt und mit einer Lösung von Lithium-endo-(-)-fenchylat, die ausgehend von 9,76 g endo-(-)-Fenchol und 21,2 g einer Lösung von n-Butyllithium (20 Gewichts-% in Toluol) analog zu Beispiel 1b hergestellt wurde, vereinigt, um eine Suspension von $(\text{THF})_2\text{Cl}_3\text{Zr}(\text{fenchylat})$ zu erhalten. Diese Suspension wurde zu einer Suspension von $\text{Li}_2[\text{dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)}]$ gegeben, die wie in Beispiel 1d ausgehend von 20 g Dimethyl-bis-(2-methylindenyl)-silan (63,30 mmol) hergestellt wurde. Es bildete sich sofort eine gelbe Suspension, die 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die gelbe Suspension
15 wurde über eine G4 Glasfilterfritte filtriert, und der Filterkuchen dreimal mit jeweils 200 g Toluol extrahiert. Das Filtrat wurde auf 12% der Ausgangsmasse eingeengt. Es konnten einige gelbe Kristalle isoliert werden, die NMR-spektroskopisch untersucht wurden und bei denen es sich um Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-indenyl)-zirkonium-monochloro-endo-(-)-fenchylat handelte.

20 25 $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 : 7,66-7,63 (m, 2H, aromatisch), 7,27-7,15 (2dd, 2H, aromatisch), 7,05-6,98 (m, 2H, aromatisch), 6,69-6,65 (m, 2H, aromatisch), 6,58 und 6,36 (2s, 2H, 2 x Cp), 3,91 (s, 1H, fenchyl), 2,53 und 2,49 (2s, 6H, 2 x $\text{CH}_3\text{-Cp}$), 1,36, 1,20 and 1,18 (3s, 9H, $\text{CH}_3\text{-fenchyl}$), 1,03 (s, 3H, CH_3Si), 0,92 (s, 3H, CH_3Si), 1,69-1,30, 1,10-1,04, 0,98 und 0,85-0,77 (m, H, fenchyl).

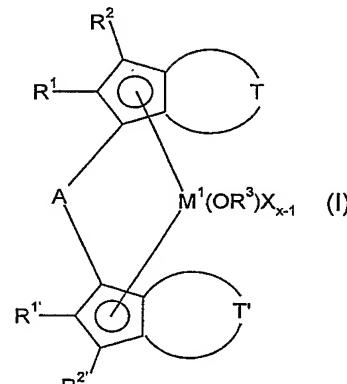
30 Zu der eingeengten Lösung wurden 4,97 g Acetylchlorid gegeben und das Reaktionsgemisch wurde für 1 Stunden bei 40°C gerührt. Der Niederschlag wurde mit Hilfe einer G3-Glasfilterfritte abfiltriert, mit 40 g n-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 4,51 g der Verbindung (1) in Form eines orangen Pulvers isoliert (14% Ausbeute), wobei das rac/meso-Verhältnis laut $^1\text{H-NMR}$ 1 : 6 betrug.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur meso-selektiven Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen der Formel (I),

5



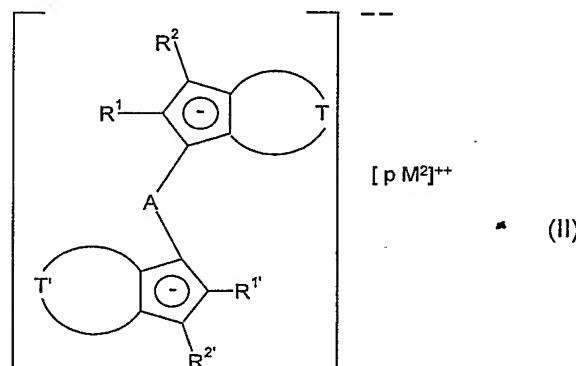
10

15

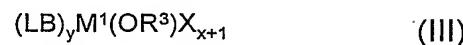
dadurch gekennzeichnet, dass eine Ligandausgangsverbindung der Formel (II)

20

25



30



umgesetzt wird,

35

worin

R^1, R^1' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

40

15 R^2, R^2' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

20 R^3 für einen sperrigen organischen Rest mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen steht, der über ein nichtaromatisches Kohlenstoff- oder Siliziumatom mit dem Sauerstoffatom verknüpft ist, und der mit Halogenatomen oder weiteren organischen Resten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, und der weiterhin Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, N, P, O und S enthalten kann,

25 T, T' gleich oder verschieden sind und eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellen, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring mindestens ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei T und T' innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se oder Te enthalten können,

30 A eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist,

35 M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

40 X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, der sich durch ein Cyclopentadienylanion substituieren lässt,

45 x eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist,

50 M^2 für ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein Magnesiummonohalogenid-fragment steht,

55 p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente ist,

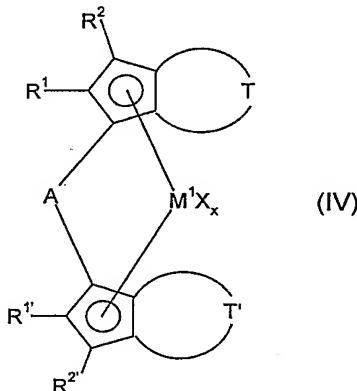
60 LB ein neutraler lewisbasischer Ligand ist,

65 und

70 y eine natürliche Zahl von 0 bis 6 ist.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem nachfolgenden Reaktionschritt der Metallocenkomplex der Formel (I) durch Reaktion mit geeigneten Abspaltungsreagenzien zu einem ansa-Metallocenkomplex der Formel (IV)

5



10

15

umgesetzt wird,

worin

die Variablen und Indices die Bedeutung wie in Formel (I) haben.

20

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

$R^1, R^{1'}$ gleich oder verschieden sind und C_1-C_{10} -Alky ℓ bedeuten,

25

$R^2, R^{2'}$ gleich Wasserstoff sind,

30

T, T' gleich oder verschieden sind und eine unsubstituierte oder eine mit 1 bis 4 Resten R^4 substituierte 1,3-Butadien-1,4-diylylgruppe bedeuten, worin R^4 gleich oder verschieden sein können und organische Reste mit 1 bis 40 Kohlenstoff-Atomen sind,

A Ethylen, substituiertes Ethylen oder substituiertes Silylen bedeutet,

35

und die Variablen R^3, M^1, X, M^2 und LB sowie die Indices x, p und y wie in Anspruch 1 definiert sind.

40

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

5 R^3 ein in α -Position verzweigter Alkylrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, der mit Halogenatomen oder organischen Resten mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann,

10 M^1 Ti, Zr oder Hf ist,

10 X gleich Halogen ist,

10 x gleich 2 ist,

15 LB ein cyclischer oder acyclischer Ether oder Diether ist,

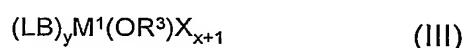
15 und

15 y gleich 1 oder 2 ist.

20 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass

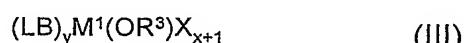
20 M^2 Li, Na, K, MgCl, MgBr, MgI oder Mg ist.

25 6. Verwendung einer Übergangsmetallverbindung der Formel (III)



zur Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen.

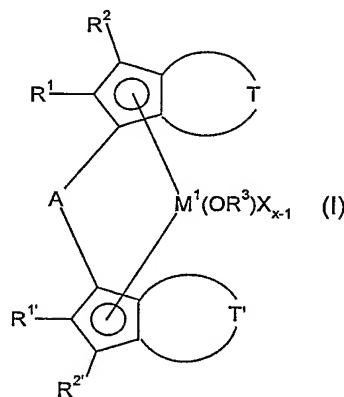
30 7. Übergangsmetallverbindung der Formel (III)



worin die Variablen und Indices wie in Anspruch 1 oder Anspruch 4 definiert sind.

8. Verwendung eines Metallocenkomplexes der Formel (I) gemäß Anspruch 1

5



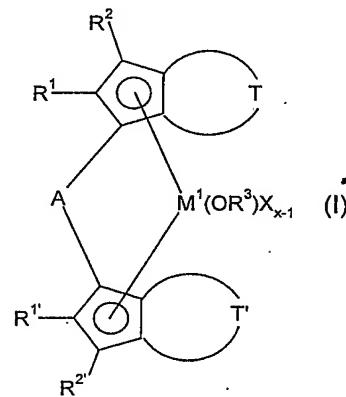
10

15

als Zwischenverbindung zur Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen der Formel (IV), wobei die Variablen und Indices wie in einem der Ansprüche 1, 3 oder 4 definiert sind.

9. Ansa-Metallocenkomplex der Formel (I) gemäß Anspruch 1

20



25

30

worin die Variablen und Indices wie in den Ansprüche 1, 2 oder 4 definiert sind.

10. Verwendung eines ansa-Metallocenkomplexes der Formel (I) hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1, als Bestandteil eines Katalysatorsystems zur Polymerisation von Olefinen.

35

40

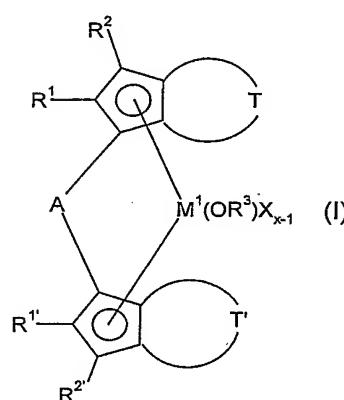
Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur meso-selektiven Herstellung von ansa-Metallocenkomplexen der Formel (I),

5

10

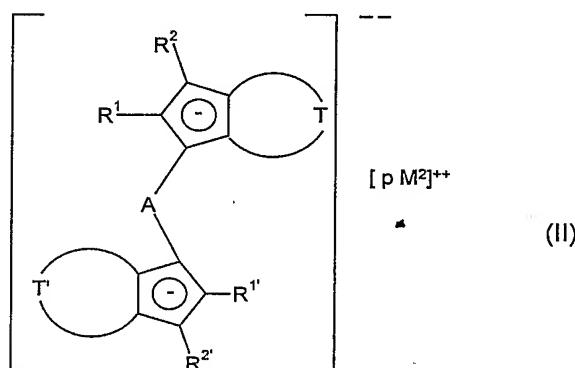
15



welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Ligandausgangsverbindung der Formel (II)

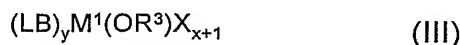
20

25



mit einer Übergangsmetallverbindung der Formel (III)

30



umgesetzt wird,

35 worin

R^1, R^1' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

40 R^2, R^2' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen organischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bedeuten,

5 R^3 für einen sperrigen organischen Rest mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen steht, der über ein nichtaromaticsches Kohlenstoff- oder Siliziumatom mit dem Sauerstoffatom verknüpft ist, und der mit Halogenatomen oder weiteren organischen Resten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, und der weiterhin Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, N, P, O und S enthalten kann,

10 T, T' gleich oder verschieden sind und eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellen, die zusammen mit dem Cyclopentadienylring mindestens ein weiteres gesättigtes oder ungesättigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bildet, welches eine Ringgröße von 5 bis 12 Atomen aufweist, wobei T und T' innerhalb des mit dem Cyclopentadienylring anellierten Ringsystems die Heteroatome Si, Ge, N, P, As, Sb, O, S, Se oder Te enthalten können,

15 A eine Brücke bestehend aus einem zweibindigen Atom oder einer zweibindigen Gruppe ist,

M^1 ein Element der 3., 4., 5. oder 6. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder der Lanthaniden ist,

20 X gleich oder verschieden ist und ein organischer oder anorganischer Rest ist, der sich durch ein Cyclopentadienylanion substituieren lässt,

 x eine natürliche Zahl von 1 bis 4 ist,

25 M^2 für ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein Magnesiummonohalogenidfragment steht,

 p gleich 1 für zweifach positiv geladene Metallionen oder 2 für einfach positiv geladene Metallionen oder Metallionenfragmente ist,

30 LB ein neutraler lewisbasischer Ligand ist,

 und

 y eine natürliche Zahl von 0 bis 6 ist,

35 sowie die nachfolgende Umsetzung dieser Komplexe zu ansa-Metallocenen der Formel (IV), die Verwendung von Übergangsmetallverbindungen der Formel (III) zur Herstellung von Metallocenen sowie Übergangsmetallverbindungen der Formel (III), ansa-Metallocenkomplexe der Formel (I) und die Verwendung derselben als Bestandteil von Katalysatorsystemen zur Polymerisation von Olefinen.